

Banque PT 2024 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](https://toutpourcpgerer.com) - corrigé par A. Cornet - Version de octobre 2026



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

L'azote et le phosphore sont les deux premiers éléments de la famille des pnictogènes, située à la quinzième colonne du tableau périodique. Ce sujet s'intéresse à quelques-uns de leurs composés.

A L'ammoniac et la phosphine

A.I Structure et changements d'état

Parmi les composés hydrogénés de l'azote et du phosphore, on trouve l'ammoniac NH_3 et la phosphine PH_3 . Dans leurs géométries d'équilibre, ces deux composés de formule générique AH_3 ont leurs atomes placés sur les sommets d'une pyramide dont la base est un triangle (figure 1). L'angle au sommet α vaut 107° pour NH_3 et 94° pour PH_3 .

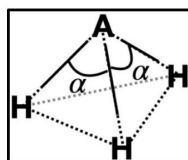
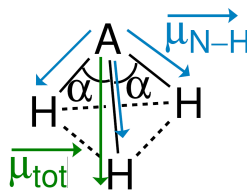


FIGURE 1 – Les traits pleins symbolisent les liaisons chimiques A–H, les traits pointillés symbolisent la pyramide à base triangulaire sur laquelle les atomes sont disposés.

Q.1. Dans le cas de l'ammoniac NH_3 , reproduire le schéma de la figure 1 en indiquant les polarisations des liaisons. En justifiant, indiquer si l'ammoniac est une molécule polaire ou apolaire. Représenter alors son *éventuel* moment dipolaire (qu'il n'est alors pas nécessaire de calculer).

Solution : L'électronégativité de l'azote est supérieure à celle de l'hydrogène, les liaisons sont polarisées et possèdent un moment dipolaire allant de l'azote vers l'hydrogène.

Finalement, l'ammoniac est une molécule polaire, car son moment dipolaire total (qui est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaisons) n'est pas nul.



Q.2. Lorsqu'on refroidit l'ammoniac gazeux à une température inférieure à sa température d'ébullition, on obtient de l'ammoniac liquide. Nommer la ou les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide et indiquer les ordres de grandeur des énergies associées.

Solution : L'ammoniac est une molécule polaire polarisable et protique. Les forces assurant la cohésion de l'ammoniac liquide sont :

- les interactions de van der Waals (Keesom, Debye, London) de l'ordre de quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- les liaisons hydrogène de l'ordre de 10 à 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Rapport du jury

Les interactions assurant la cohésion d'un liquide sont fréquemment confondues avec les liaisons covalentes. Les forces de van der Waals donnent lieu à des noms exotiques, jusqu'à Lorentz. Très peu de candidats proposent des ordres de grandeur cohérents pour les forces intermoléculaires.

Sous pression de 1 bar, l'ammoniac bout à -33°C et la phosphine bout à -133°C .

Q.3. Interpréter la différence de température d'ébullition de l'ammoniac et de la phosphine.

Solution : On a $\chi(\text{N}) = 3.0 > \chi(\text{P}) = 2.2 \sim \chi(\text{H}) = 2.1$.

Ainsi, les liaisons hydrogènes sont plus fortes dans l'ammoniac que dans la phosphine, donc leur rupture demande plus d'énergie, d'où l'augmentation de température d'ébullition.

A.II Thermodynamique de décomposition de la phosphine

On considère la décomposition thermique de la phosphine PH_3 sur catalyseur de silice $\text{SiO}_2(\text{s})$ selon la réaction (R1) :



Q.4. Déterminer l'influence d'une élévation de pression à température et composition constantes sur l'équilibre (R1). Justifier.

Solution : Partons d'un état d'équilibre où $Q_r = K^\circ$.

$$Q_r = \frac{P_{\text{H}_2}^6}{P_{\text{PH}_3}^4 (P^\circ)^2} = \frac{x_{\text{H}_2}^6 P^2}{x_{\text{PH}_3}^4 (P^\circ)^2}$$

Ainsi, si la pression augmente à température et composition constantes, alors Q_r augmente, et K° ne varie pas car T est fixée. Alors $Q_r > K^\circ$, donc $\Delta_r G = RT \ln(Q_r/K^\circ) > 0$, donc la réaction se fait dans le sens indirect ($\Delta_r G d\xi \leq 0$).

Finalement, la réaction est favorisée à basse pression.

Rapport du jury

Puisque le principe de modération est clairement hors programme, le jury attendait un raisonnement basé sur l'évolution du quotient réactionnel lors d'une perturbation d'un système initialement à l'équilibre.

Q.5. Dans les données en début d'énoncé, on peut lire « $\Delta_f H^\circ(\text{P}_4(\text{s})) = 0$ ». En déduire une information sur l'espèce $\text{P}_4(\text{s})$.

Solution : Puisque $\Delta_f H^\circ(\text{P}_4(\text{s})) = 0$, il s'en déduit que l'état standard de référence de l'élément phosphore à 298 K est $\text{P}_4(\text{s})$.

Rapport du jury

Le jury a noté des confusions entre « état standard de référence » et « état standard », voire « état fondamental ».

Q.6. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (R1).

Solution : $\text{H}_2(\text{g})$ est l'état standard de référence de l'élément hydrogène (à 298 K) donc $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0$.
Par la loi de Hess,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ(\text{P}_4(\text{s})) + 6 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - 4 \times \Delta_f H^\circ(\text{PH}_3(\text{g})) \\ &= -4 \times 5.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -22.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La réaction est exothermique.

Q.7. En justifiant, déterminer le signe de l'entropie standard de la réaction (R1).

Solution : Plus la réaction avance, plus il y a de gaz, donc plus le désordre augmente. Ainsi, $\Delta_r S^\circ < 0$.

Remarque

On peut aussi utiliser $\sum_i \nu_{i,(g)} = 6 - 4 = 2 > 0$, donc il y a une augmentation du nombre de gaz lors de la réaction.

Q.8. Exprimer littéralement la constante d'équilibre K° de la réaction (R1) en fonction, entre autres, de son enthalpie standard de réaction et de son entropie standard de réaction.

Solution : On a : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$, mais aussi $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$. Finalement :

$$K^\circ = \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right)$$

L'application numérique fournit à 800 K : $K^\circ(800 \text{ K}) = 5 \times 10^6$.

A.III Cinétique de décomposition de la phosphine

On étudie maintenant la cinétique de la réaction (R1), supposée totale. À $t = 0$, on introduit une quantité n_0 de phosphine et une quantité connue de catalyseur dans un réacteur indéformable, initialement vide, de volume V et maintenu à la température $T = 800 \text{ K}$ pendant toute la durée de l'expérience. On mesure alors l'évolution temporelle de la pression totale P dans le réacteur. Les gaz sont modélisés par des gaz parfaits.

Q.9. En justifiant la réponse, indiquer si au cours de la transformation l'opérateur doit chauffer ou refroidir le réacteur afin de maintenir la température constante.

Solution : On a $\Delta_r H^\circ < 0$, donc la réaction est exothermique (dans le sens direct), donc la réaction libère de la chaleur.

Ainsi, afin de maintenir la température constante, il faut refroidir le réacteur.

Q.10. Dresser un tableau d'avancement pour la réaction (R1) en indiquant une ligne pour l'état initial et une ligne à un état d'avancement ξ quelconque.

Solution :

	PH_3	P_4	H_2	Total gaz
Initial	n_0	0	0	n_0
Instant t	$n_0 - 4\xi$	ξ	6ξ	$n_0 + 2\xi$

Q.11. Établir l'équation ci-dessous liant la pression initiale P_0 dans le réacteur, la pression totale P à l'instant t , et la pression partielle P_{PH_3} en phosphine à l'instant t :

$$P_{\text{PH}_3} = 3P_0 - 2P$$

Solution : D'après la loi des gaz parfaits :

$$\begin{aligned} P_{\text{NH}_3} &= (n_0 - 4\xi) \frac{RT}{V} \\ \text{et } P_0 &= \frac{n_0 RT}{V} \\ \text{et } P &= \frac{n_{\text{gaz}} RT}{V} = (n_0 + 2\xi) \frac{RT}{V} \\ \text{Ainsi : } 3P_0 - 2P &= \frac{RT}{V} (3 \times n_0 - 2 \times (n_0 + 2\xi)) \\ &= (n_0 - 4\xi) \frac{RT}{V} = P_{\text{PH}_3} \end{aligned}$$

Q.12. En déduire l'expression de la concentration molaire en phosphine C_{PH_3} dans la phase gazeuse en fonction, entre autres, de la pression totale P et de la pression initiale P_0 .

Solution : On a $C_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{RT} = \frac{3P_0 - 2P}{RT}$

Grâce à la relation précédente, on établit les tracés de la figure 2 et les régressions linéaires associées.

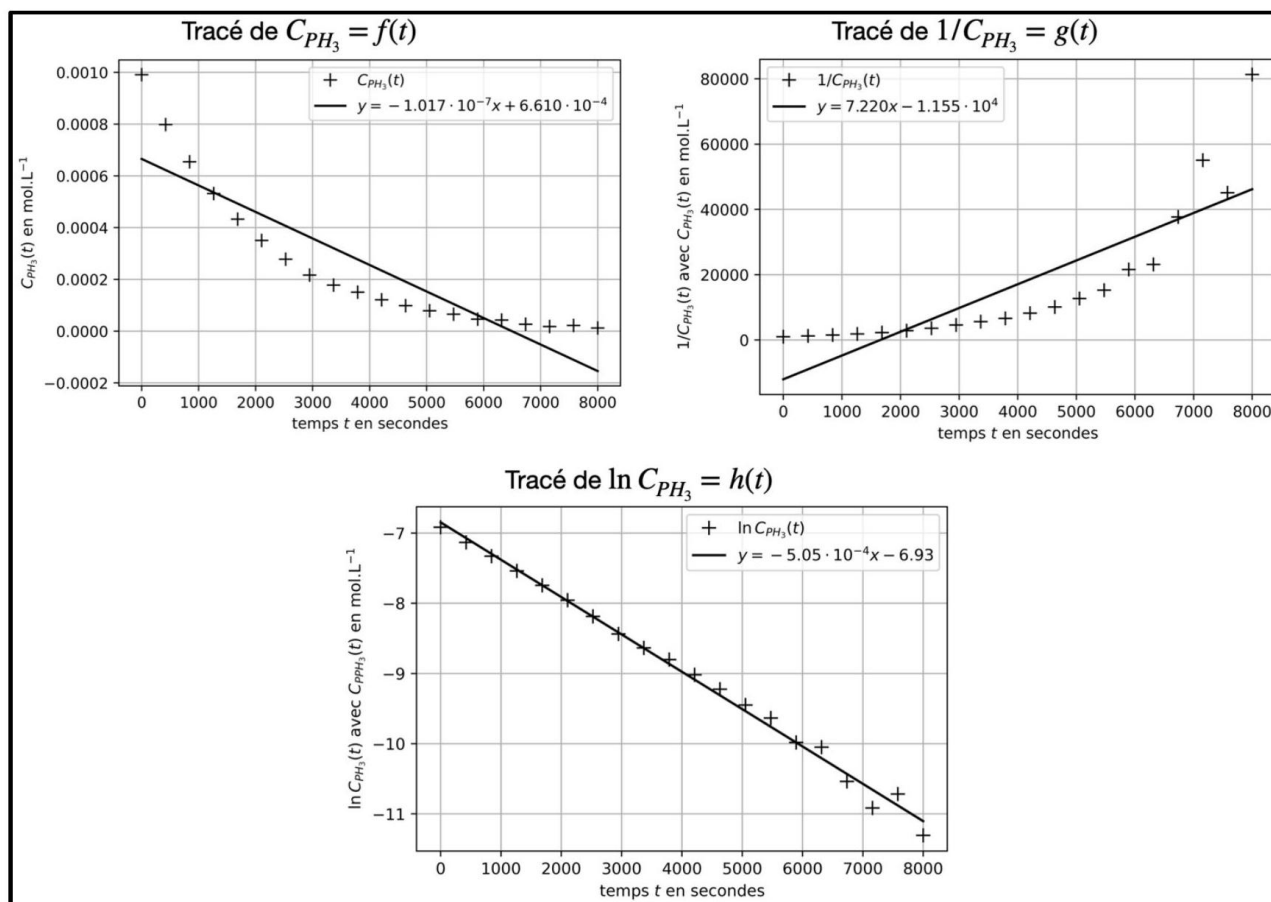


FIGURE 2

Q.13. En vous basant sur la figure 2, montrer que la décomposition de la phosphine obéit à une loi de vitesse d'ordre 1, et établir une relation entre les concentrations molaires $C_{\text{PH}_3}(t)$ et $C_0 = C_{\text{PH}_3}(t=0)$, le temps t et la constante de vitesse k associée à (R1).

Solution : Examinons chaque ordre proposé par la figure 2 :

- Ordre 0 : Les points correspondants à $C_{\text{NH}_3} = f(t)$ ne sont pas alignés avec une droite, donc la réaction n'est pas d'ordre zéro.
- Ordre 1 : Les points correspondants à $\ln(C_{\text{NH}_3}) = f(t)$ sont alignés avec la droite de régression, donc la réaction est d'ordre 1.
- Ordre 2 : Les points correspondants à $1/C_{\text{NH}_3} = f(t)$ ne sont pas alignés avec une droite, donc la réaction n'est pas d'ordre deux.

Ainsi, la réaction est une réaction d'ordre 1.

On a :

$$\begin{aligned}
 v &= -\frac{1}{4} \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} && \text{définition de la vitesse} \\
 &= kC_{\text{NH}_3}^1 && \text{ordre 1 trouvé} \\
 \Leftrightarrow \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} &= -4kC_{\text{NH}_3} \\
 \Leftrightarrow \ln(C_{\text{NH}_3}(t)) &= -4kt + \ln(C_0)
 \end{aligned}$$

En traçant $\ln(C_{\text{NH}_3})$ en fonction du temps, on obtient bien une droite (de pente $-4k$), on retrouve la cohérence avec la figure 2.

Rapport du jury

Le jury attendait que soit mentionné clairement l'alignement raisonnable des points expérimentaux. Les phrases du type « on voit que c'est un ordre un » ne constituent pas une justification et n'ont été récompensées d'aucun point.

Q.14. Déterminer la valeur de k .

Solution : La pente est $p = -5.05 \times 10^{-4} = -4k \Leftrightarrow k = -p/4 = 1.26 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Rapport du jury

L'unité de la constante de vitesse a rarement été donnée correctement.

Q.15. Établir l'expression littérale du temps τ nécessaire à la décomposition de 90% de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de k .

Solution : Si 90% de la phosphine a été consommée, alors il en reste 10%, donc $C_{\text{PH}_3} = 0.10 \times C_0$.

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{C_{\text{PH}_3}}{C_0}\right) &= -4k\tau \\ \Leftrightarrow \ln(1/10) &= -4k\tau \\ \Leftrightarrow \tau &= \frac{\ln(10)}{4k}\end{aligned}$$

Q.16. Évaluer τ en secondes.

Solution : L'énoncé ne donnant pas d'aide au calcul, il fallait examiner la figure 2.

Rapport du jury

Cette question ne nécessitait aucun calcul car une simple lecture du premier graphique permettait de répondre à la question.

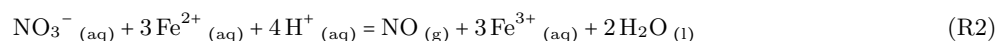
On lit sur la figure 2 que $\ln(C_0) = -6.93$, donc $\ln(C_{\text{PH}_3}(\tau)) = \ln(C_0/10) = \ln(C_0) - \ln(10) = -6.93 - 2.3 = -9.23$. On lit alors à l'ordonnée -9.23 la valeur de $\tau \simeq 4300 \text{ s}$.

Remarque

Par le calcul, on trouve $\sim 4.55 \times 10^3 \text{ s}$, soit environ 76 minutes.

B Titrage des ions nitrate dans un engrais

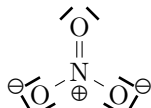
La teneur en éléments nutritifs des engrais chimiques est quantifiée par le symbole NPK, où N représente des composés de l'azote, P des composés du phosphore et K des composés du potassium. On trouve dans ces engrais des ions nitrate NO_3^- que l'on cherche à titrer. Pour ce faire, sous hotte bien ventilée, on mélange une masse $m = 400 \text{ mg}$ d'engrais liquide, 5 mL d'acide sulfurique concentré et $V_1 = 30 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr contenant des ions $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ à la concentration $c_1 = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale (R2). Les ions Fe^{2+} sont introduits en excès.



Les ions Fe^{2+} restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium ($2\text{K}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de concentration $c_2 = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est repérée pour un volume $V_2 = 10.0 \text{ mL}$ de solution titrante. Les couples mis en jeu sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

Q.17. Proposer un schéma de Lewis pour l'ion nitrate NO_3^- (l'azote est l'atome central et il n'y a aucune liaison entre atomes d'oxygène).

Solution : Décompte du nombre d'électrons de valence : l'azote en apporte 5, l'oxygène 6, et la charge négative 1. Ainsi, on a $5 + 6 \times 3 + 1 = 24$ électrons de valence, soit 12 doublets d'électrons.



Rapport du jury

Le jury tient à rappeler que l'élément azote ne supporte pas l'hypervalence.

Q.18. Déterminer, à 298 K, la constante d'équilibre de la réaction (R2) et commenter la valeur obtenue.

Solution :



$$\text{Or, } (\text{R2}) = (\text{a}) - 3 \times (\text{b})$$

$$\Leftrightarrow \Delta_r G_{(\text{R2})}^\circ = \Delta_r G_a^\circ - 3\Delta_r G_b^\circ$$

$$\Leftrightarrow -RT \ln(K^\circ) = -3\mathcal{F}E_a^\circ - 3 \times (-\mathcal{F}E_b^\circ)$$

$$\Leftrightarrow \log(K^\circ) = \frac{3\mathcal{F}}{RT \ln(10)} (E_a^\circ - E_b^\circ)$$

$$= \frac{3}{0.06} (0.97 - 0.77) = 10$$

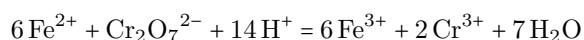
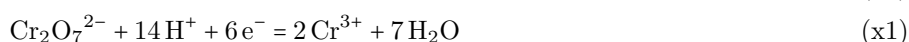
Ainsi, $K^\circ = 10^{10}$, la réaction est quantitative / totale.

Rapport du jury

Le calcul de la constante thermodynamique d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction fournie a posé problème à de nombreux candidats. Le jury a pu lire un très grand nombre d'expressions ou de valeurs numériques incohérentes avec le caractère total de la réaction, sans le moindre commentaire sur la copie.

Q.19. Établir l'équation de la réaction (R3) support du titrage des ions Fe^{2+} restants.

Solution :



Rapport du jury

A partir de cette question jusqu'à la fin de cette partie, ces questions furent très peu abordées.

REMARQUE DU PROFESSEUR : C'est sur ces questions et méthodes classiques que vous pouvez faire la différence.

Q.20. En déduire l'expression de la quantité n_1 d'ions Fe^{2+} restant dans le mélange à l'issue de la réaction (R2) en fonction de c_2 et V_2 , puis calculer n_1 .

Solution : Par l'équivalence de la réaction (R3), on a $n_1 = 6n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 6c_2V_2 = 1.20 \times 10^{-3}$ mol.

Q.21. Exprimer littéralement la quantité de matière d'ions nitrate dans l'échantillon d'engrais en fonction de n_1 , c_1 et V_1 , puis réaliser l'application numérique.

Solution :

- Par l'équivalence de la réaction (R2), on a $n_{\text{NO}_3^-} = \frac{1}{3}n_{\text{Fe}^{2+},\text{conso}}$.
- Or, par la conservation de la quantité de matière en Fe^{2+} , on a $n_{\text{Fe}^{2+},\text{total}} = n_{\text{Fe}^{2+},\text{conso}} + n_{\text{Fe}^{2+},\text{excès}}$, soit $c_1V_1 = n_{\text{Fe}^{2+},\text{conso}} + n_1$.
- D'où :

$$n_{\text{NO}_3^-} = \frac{1}{3}(c_1V_1 - n_1)$$

- Application numérique : $n_{\text{NO}_3^-} = 1.60 \times 10^{-3}$ mol.

Q.22. En déduire le pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais analysé.

Solution : On a $m_{\text{NO}_3^-} = n_{\text{NO}_3^-} \times M_{\text{NO}_3^-} = 1.60 \times 10^{-3} \times 62 = 99$ mg

Or, l'échantillon a une masse $m = 400$ mg. Ainsi, le pourcentage massique en ions nitrate de l'engrais est $\frac{99}{400} \simeq 25\%$.

C Utilisation du chlorure d'ammonium

Le chlorure d'ammonium, de formule NH_4Cl , est un solide constitué des ions NH_4^+ et Cl^- .

C.I Mesure de son enthalpie standard de dissolution

Dans un premier temps, on cherche à évaluer l'enthalpie standard de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau. On place $m_e = 200$ g d'eau distillée dans un calorimètre de capacité thermique $K = 80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. À l'équilibre thermique, on mesure $\theta_1 = 21.0^\circ\text{C}$. On ajoute alors une masse $m = 20$ g de chlorure d'ammonium de masse molaire $M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$. Après dissolution totale, la température d'équilibre du mélange est $\theta_2 = 15.0^\circ\text{C}$. La capacité thermique de la solution peut être assimilée à celle de l'eau pure, dont la capacité thermique massique isobare est $c_e = 4.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

Q.23. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'ammonium dans l'eau distillée en précisant les états physiques des constituants.

Solution :

**Rapport du jury**

La réaction de dissolution a été parfois confondue avec la réaction acido-basique de l'ion ammonium avec l'eau.

Q.24. En exposant clairement les étapes du raisonnement, exprimer littéralement l'enthalpie standard de la réaction de dissolution $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ en fonction des paramètres du problème. *L'application numérique n'est pas demandée.*

Solution :

- Le système est constitué du calorimètre, de l'eau et du chlorure d'ammonium solide.
- L'évolution est isobare et adiabatique, donc $\Delta H = Q_p = 0$.
- On imagine un chemin fictif dans lequel on sépare en deux étapes : d'abord la dissolution à T constant, puis le refroidissement de la solution à composition constante.
- La réaction est totale, donc $\xi_f = n_{\text{NH}_4\text{Cl}}$

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_{\text{diss}}H^\circ \times \xi_f = \Delta_{\text{diss}}H^\circ \times \frac{m}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

- On doit refroidir l'eau ET le calorimètre :

$$\Delta H_{\text{refroidissement}} = (K + m_e c_e)(\theta_2 - \theta_1)$$

Finalement :

$$\begin{aligned} 0 = \Delta H &= \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{refroidissement}} \\ \Leftrightarrow \Delta_{\text{diss}}H^\circ &= \frac{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}(K + m_e c_e)}{m}(\theta_1 - \theta_2) \end{aligned}$$

On retrouve que $\Delta_{\text{diss}}H^\circ > 0$, car $\theta_1 > \theta_2$.

Remarque

C'est la même méthode que la température de flamme

Rapport du jury

Il s'agit ici de la seule question du sujet nécessitant un raisonnement long. Le système auquel on applique le premier principe a été très rarement défini, et le calorimètre a fréquemment été oublié dans les raisonnements. Il ne suffit pas de dire que la transformation est adiabatique pour justifier qu'elle est isenthalpique : il fallait également préciser que la transformation est monobare (ou isobare). Beaucoup de candidats se contentent d'écrire une succession de symboles non définis et plus ou moins opaques, sans la moindre justification.

C.II Utilisation comme « sel de fond »

Le chlorure d'ammonium peut être utilisé comme « sel de fond » en électrochimie. Jusqu'à la fin du sujet, la température de travail est de 298 K.

On note (S) une solution de sulfate de zinc (II) (Zn^{2+} , SO_4^{2-}) à $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et de chlorure d'ammonium, acidifiée par de l'acide sulfurique.

La figure 3 représente la courbe courant-potentiel enregistrée pour la solution (S) sur une électrode de zinc. Les ions SO_4^{2-} , NH_4^+ et Cl^- sont électro-inactifs.

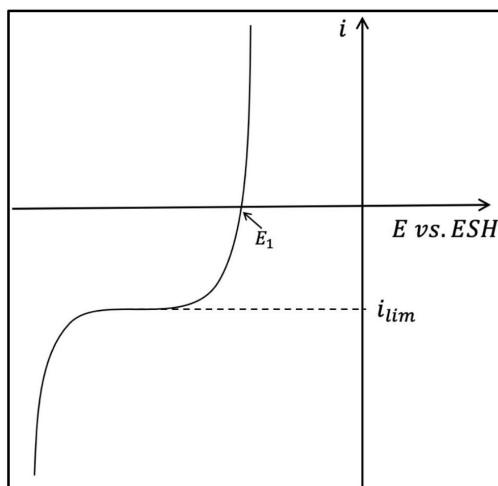
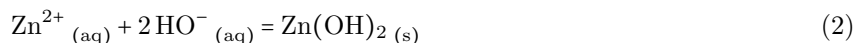


FIGURE 3

Q.25. Écrire l'inégalité impliquant les concentrations $[\text{Zn}^{2+}]$ et $[\text{HO}^-]$ dans la solution (S) pour que le précipité $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (s) ne se forme pas. En déduire que le pH de la solution (S) doit alors être inférieur à une valeur qu'on calculera. On supposera cette condition sur le pH vérifiée pour le reste du sujet.

Solution : Équation de formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



On veut que la réaction ne se fasse pas ($\Delta_r G > 0$), donc :

$$Q_r > K^\circ \Leftrightarrow \frac{(c^\circ)^3}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2} > \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{(c^\circ)^3} < K_s$$

Or, il n'y a pas de précipité, donc $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$.

Ainsi :

$$\begin{aligned} & [\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2 < K_s \\ \Leftrightarrow & \frac{[\text{Zn}^{2+}]K_e^2}{[\text{H}^+]^2} < K_s \\ \Leftrightarrow & \log([\text{Zn}^{2+}]) + 2 \times \log(K_e) - 2 \times \log([\text{H}^+]) < \log(K_s) \\ \Leftrightarrow & \log([\text{Zn}^{2+}]) - 2 \times pK_e + 2 \times pH < -pK_s \\ \Leftrightarrow & pH < pK_e - \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2}\log([\text{Zn}^{2+}]) \end{aligned}$$

Application numérique : $pH < 6$.

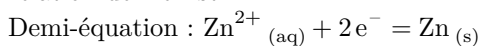
Q.26. Reproduire la courbe de la figure 3 sur la copie et indiquer les processus se déroulant sur chaque section.

Solution : On a :

- Oxydation du zinc solide en Zn^{2+} : $\text{Zn}_{(\text{s})} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$
- Réduction des ions zinc (II) en zinc solide : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$
- Réduction de l'eau (mur du solvant) : $\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$

Q.27. Calculer la valeur attendue pour le potentiel E_1 , défini sur la figure 3.

Solution : Le système étant rapide (la courbe coupe l'axe des abscisses en un seul point), E_1 est donné par la relation de Nernst.



Par la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} E_1 &= E^\circ + \frac{0.06}{2} \log([\text{Zn}^{2+}]) \\ &= -0.76 + 0.03 \times (-1) = -0.79 \text{ V} \end{aligned}$$

Q.28. Indiquer deux grandeurs auxquelles i_{lim} , défini sur la figure 3, est proportionnel.

Solution : L'intensité du courant de diffusion limite est proportionnelle à :

- la concentration du réactif en solution
- la surface immergée de l'électrode.

Rapport du jury

Si de nombreux candidats savent que le courant limite est proportionnel à la concentration en espèce électroactive dans la solution, peu sont capables de citer une deuxième grandeur.

REMARQUE DU PROFESSEUR : Ici, comme on travaille en intensité, vu que $I = j \times S$, la surface vient aisément. Si on avait posé la dépendance de j_{lim} , là ça aurait été très méchant. Les deux dépendances sont alors le coefficient de diffusion du réactif, et le nombre d'électrons échangé.

Q.29. Indiquer pourquoi la courbe n'admet pas de palier de courant pour $i > 0$.

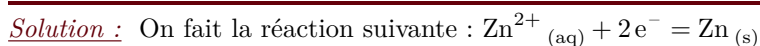
Solution : Le réactif étant le métal de l'électrode, il n'y a alors pas de limitation par le transport de matière à l'électrode, donc aucun palier de courant.

Rapport du jury

Des confusions avec le mur du solvant ont été relevées.

On souhaite utiliser la solution (S) pour déposer du zinc ultra-pur sur l'électrode de zinc par électrolyse en utilisant également une électrode de carbone graphite.

Q.30. Écrire la réaction électrochimique se déroulant sur l'électrode de zinc et indiquer, en justifiant, si cette dernière joue le rôle d'anode ou de cathode.



C'est une réduction, donc l'électrode de zinc joue le rôle de cathode.

Q.31. Schématiser le montage d'électrolyse en indiquant sans ambiguïté les branchements du générateur et le déplacement des électrons.

Solution :

- Électrode de zinc : cathode, donc pôle négatif
- Électrode de carbone graphite : anode, donc pôle positif.
- Les électrons vont du $\oplus$ vers $\ominus$ donc l'intensité va du $\ominus$ vers $\oplus$.

— Le générateur impose une tension dans le sens du courant (convention générateur).

Q.32. Établir l'expression de la masse m_{Zn} de zinc théoriquement déposée sur l'électrode en fonction de la masse molaire du zinc M_{Zn} , de l'intensité I du courant constant utilisé, de la durée de l'électrolyse Δt et de la constante de Faraday $\mathcal{F}$.

Solution : On utilise deux expressions de la charge :

$$Q = I \times \Delta t$$

$$\text{Mais aussi, } Q = n_{e^-} \times \mathcal{F} = 2n_{\text{Zn}}\mathcal{F} = \frac{2m_{\text{Zn}}\mathcal{F}}{M_{\text{Zn}}}$$

$$\Leftrightarrow m_{\text{Zn}} = \frac{I\Delta t M_{\text{Zn}}}{2\mathcal{F}}$$

Q.33. En réalité, la masse obtenue expérimentalement est inférieure à celle précédemment calculée car le rendement faradique est strictement inférieur à 1. En augmentant la tension d'électrolyse, le rendement faradique diminue. Expliquer.

Solution : En augmentant la tension, la réaction de réduction de l'eau devient de plus en plus importante, ce qui réduit alors la proportion de courant utile à la réduction des ions zinc, donc le rendement faradique.

$$r_F = \frac{I_{\text{Reduction Zn}}}{I_{\text{Reduction Zn}} + I_{\text{Reduction H}^+}} \quad (3)$$

Q.34. Indiquer l'intérêt d'utiliser du chlorure d'ammonium comme « sel de fond » lors de cette électrolyse.

Solution : Les ions chlorure et ammonium sont électro-inactifs, donc n'interfèrent pas avec les équations d'oxydo-réduction lors de l'électrolyse.

Leur intérêt est d'augmenter la concentration en ions dans la solution, ce qui augmente sa conductivité, donc diminue sa résistance.

Ainsi, vu que la tension appliquée est $U = \text{cte} + Ri$, la diminution de R permet de diminuer U , donc de diminuer l'énergie à dépenser pour l'électrolyse.

C.III Structure cristalline du chlorure d'ammonium

Pour finir, on s'intéresse à la structure cristalline du chlorure d'ammonium. La maille cristallographique est un cube dont les sommets sont occupés par des ions chlorure et dont le centre est occupé par un ion ammonium.

Q.35. Réaliser un schéma légendé de la maille. On représentera l'ion ammonium par l'atome d'azote uniquement.

Solution :

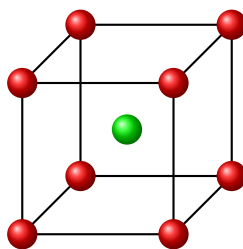


FIGURE 4 – Maille de NH_4Cl . En rouge les ions chlorure Cl^- , en vert l'ion ammonium NH_4^+

Q.36. Déterminer la coordinence de chaque ion.

Solution :

- L'ion ammonium au centre du cube a 8 voisins Cl^- (aux sommets du cube)
- L'ion chlorure (à un sommet) a 8 voisins ammonium (aux centres des 8 cubes entourant le sommet)

Ainsi, chaque ion a une coordinence de 8.

Rapport du jury

La notion de coordinence est inconnue de beaucoup de candidats : elle est souvent confondue avec la compacité ou la masse volumique.

Q.37. Établir une relation entre le paramètre de maille a et les rayons ioniques $R_{\text{NH}_4^+}$ et R_{Cl^-} .

Solution : On a contact entre anions et cations sur la diagonale du cube :

$$a\sqrt{3} = 2 \times (R_{\text{NH}_4^+} + R_{\text{Cl}^-})$$

Q.38. On suppose que le cristal est stable si les anions ne sont pas tangents. En déduire que le rapport $R_{\text{NH}_4^+}/R_{\text{Cl}^-}$ doit être supérieur à une valeur qu'on déterminera pour que le cristal de chlorure d'ammonium soit stable.

Solution : Il doit y avoir non contact entre les anions sur une arête, donc :

$$\begin{aligned} a &> 2R_{\text{Cl}^-} \\ \Leftrightarrow \frac{2}{\sqrt{3}} (R_{\text{NH}_4^+} + R_{\text{Cl}^-}) &> 2R_{\text{Cl}^-} \\ \Leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{R_{\text{NH}_4^+}}{R_{\text{Cl}^-}} + 1 \right) &> 1 \\ \Leftrightarrow \frac{R_{\text{NH}_4^+}}{R_{\text{Cl}^-}} &> \sqrt{3} - 1 (= 0.732) \end{aligned}$$